

(I線)

ノボラック樹脂の製造方法 (ハフスト)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-56523

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>

C 08 G 8/08

識別記号

NBJ

庁内整理番号

8215-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)3月12日

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全7頁)

⑮ 発明の名称 低金属イオン含有量ノボラック樹脂の製造方法

⑯ 特 願 平2-186946

⑰ 出 願 平2(1990)7月13日

優先権主張 ⑱ 1989年7月15日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P3923426.6

㉑ 発 明 者 ベルンハルト、ウオイ デイツ連邦共和国パート、ゾーデン/タウヌス、ケルクハイマー、シュトラッセ、67

㉒ 発 明 者 ワルター、ニーダーシ デイツ連邦共和国エルトビルレ、リルケウエーク、1  
ユテッター

㉓ 発 明 者 ホルスト-ディーター デイツ連邦共和国エシユボルン、2、イン、デン、ハイン  
ー、タム ゲルテン、26

㉔ 出 願 人 ヘキスト、アクチエン デイツ連邦共和国フランクフルト、アム、マイン、80  
ゲゼルシャフト

㉕ 代 理 人 弁理士 佐藤 一雄 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

低金属イオン含有量ノボラック樹脂の  
製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 市販のノボラック樹脂を、有機溶剤または溶剤混合物中に約25~50重量%の濃度に溶解させ、該樹脂溶液を酸性の、好ましくは錯体を形成する化合物に一回または繰り返して接触させることにより、前記溶液の金属イオン含有量を減少させることを特徴とする、低減された金属イオン含有量を有するノボラック樹脂の製造方法。

2. 酸性の、好ましくは錯体を形成する化合物を、水に対して約0.01~20重量%の濃度で溶解させることを特徴とする、請求項1記載の方法。

3. 接触を、液-液抽出の形で行なうことを特徴とする、請求項1記載の方法。

4. 接触を、一段階または多段階の交流または逆流処理で行なうことを特徴とする、請求項3記載の方法。

5. 約30重量%の濃度のノボラック樹脂溶液を使用することを特徴とする、請求項1記載の方法。

6. 酸性の好ましくは錯体を形成する化合物を約0.05~3重量%の濃度で使用することを特徴とする、請求項2記載の方法。

7. 酸性の好ましくは錯体を形成する化合物が、少なくとも一つの活性水素を有し、他の活性水素原子または極性部分とともに原子価結合を形成できる有機化合物であることを特徴とする、請求項1記載の方法。

8. 使用する有機性化合物が、カルボキシル、ヒドロキシル、オキソ、アミノまたはエステル基の様な錯体形成置換基を分子内に含む、低分子量カルボン酸を含むことを特徴とする、請求項7記載の方法。

9. 使用する有機化合物が、辛酸、酢酸、シ

ユウ酸、マロン酸、グリコール酸、乳酸、酒石酸およびクエン酸から成るグループの物質を含むことを特徴とする、請求項8記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔発明の技術分野〕

本発明は、金属イオン含有量の低いノボラック樹脂の製造方法に関する。

#### 〔発明の背景〕

感光性樹脂の品質は、その感光性樹脂中の汚染金属イオンの含有量を実質的に低下させることによって向上させることができる。感光性樹脂に含まれる不純物の大部分は金属イオン、特に鉄、ナトリウム、バリウム、カルシウム、マグネシウム、銅およびマンガンのイオンである。これらの不純物は、感光性組成物中に結合剤として存在する樹脂成分に由来する。ノボラック型のこれらの樹脂は、フェノールまたはクレゾールとホルムアルデヒドとの縮合生成物であり、汚染金属イオンは、主として製造工程の結果として樹脂中に入り込む。

度積が得られないので、沈殿法は適用することができない。また、有機媒体中の微量金属イオンに関して、十分に効果のある吸着剤を選択することはできないので、吸着法も用いることができない。

これまで、ノボラック樹脂から痕跡量の金属を除去する精製技術の現状については報告されておらず、最近の技術開発によって浮び上がったこの分離の問題に対しては、解決策となる意見あるいは手出しが不足している。

#### 〔発明の概要〕

本発明の目的は、数ppmの初期金属イオン濃度をさらに低下させ、マイクロエレクトロニクス用途に必要な条件を満足する樹脂の調製が可能な、金属イオン含有量の低いノボラック樹脂を製造するための方法を提供することである。

本発明の目的は、市販のノボラック樹脂を有機溶剤または溶剤混合物に対し、約25～50重量%、好ましくは約30重量%の濃度になるように溶解させ、その樹脂を酸性の、好ましくは錯体形成化合物に一回または繰り返して接触させること

ノボラック樹脂中の遊離フェノール性OH基は、プロトン交換および極性基上への錯体形成により金属イオンの取り込みを促進する。

この錯体形成のために、有機溶剤に溶解した重合体の不純物を水で洗い流す時にも、ほとんど精製効果が得られない。レジストの調製に使用する樹脂溶液中の、ほんの数ppmの低含有量の金属イオンのために、金属イオンを分離するための経費が増加する。精製物の品質を決定するには、精製効果を評価するための指示金属陽イオンとして役立つ、鉄およびナトリウムの含有量を特定するだけで十分である。

蒸発による分離、例えば金属イオンまたは樹脂の蒸発は非実用的である。同様に、この樹脂は粘度が高く、比較的強く加熱すると化学的に不安定になるので、溶融状態のノボラック樹脂に熱的精製方法を適用することはできない。この樹脂は、有機溶剤に溶解させた後でのみ、精製操作を行うことができる。問題となる金属イオンの濃度が極めて低い場合には、溶解性の乏しい金属塩の溶解

により、その樹脂の金属イオン含有量を減少させる方法により達成される。

その酸性の、好ましくは錯体形成化合物は、水に約0.01～20重量%の濃度で溶解させるのが好ましい。接触は、液相と固相を合わせることによって行なう。接触は、液-液抽出の形で行なうのが適当である。

接触は、一段階または多段階の交流または逆流処理で行なうのが好ましいが、交流の方が強烈なので有利である。

有機溶剤相(O)の、水性抽出剤(W)に対する相容積比は、約(1～5):1、好ましくは(2.5～3):1である。

本発明の方法により、金属イオン含有量は小致点以下2～3位に低下させることができ、その結果、マイクロエレクトロニクスにおける最高度の必要条件を満たす材料を製造することができる。

水に不溶の有機溶剤にノボラック樹脂を溶解させた溶液を、無機または有機酸、特に錯体形成特性を有する酸を含む水性溶液で抽出すると、これ

らの有機溶液から大部分の金属イオンを極めて高い率で分離することができる。使用できる無機酸には、鉱酸、特に塩酸、硫酸またはリン酸がある。しかし、シアン化水素酸も、その錯体形成特性のために、低濃度でも精製効果を発揮する。好ましいのは有機酸で、これは水に可溶でなければならないが、極めて少量で使用できることがあり、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などの低分子置カルボン酸があるが、好ましいのは、さらに極性基、活性水素、またはカルボキシル、ヒドロキシル、オキソ、アミノ、またはエステル基などの電子供与体を含み、そのために錯体形成特性が高い多官能性の酸である。その様な酸には、特にジカルボン酸、例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、または不飽和酸としてマレイン酸がある。

同様の錯体形成作用は、例えばグリコール酸や乳酸などのケトルカルボン酸またはヒドロキシカルボン酸、あるいは芳香族化合物のサリチル酸も示す。さらに、多価アルコールの酸化生成物が特に効果的で、例えば、良好な錯体形成作用を示す

酢酸、シュウ酸、マロン酸、グリコール酸、乳酸、酒石酸およびクエン酸がある。シュウ酸およびマロン酸が特に好ましい。

近年、特定の金属イオンに関して、選択性を有する数多くの錯化剤またはキレート化剤が、湿式冶金抽出および精製工程用に開発されている。これらの試薬の活性(酸性)水素は、金属イオンにより置き換えられる。さらに、分子中にN、PおよびO原子を有し、電子供与体を持つ他の基との副原子価結合がある。これらには、とりわけ、ヒドロキシム、オキシム誘導体、β-ジケトンおよびα-ジケトンのジオキシムがある。水溶液から金属イオンを分離するために開発された長鎖抽出剤は、その特殊用途の必要条件を満たすために水に不溶である。他方、湿式冶金には不適当な短鎖抽出剤、例えばジメチルグリオキシムおよびアセチルアセトン、は、一定の水溶性を示し、従って本発明の方法による樹脂の精製に使用できる。

水に溶解した酸性抽出剤とは別に、酸性官能基(例えば $-SO_3H$ 、 $-COOH$ )を有する固体

酒石酸、クエン酸、メソシュウ酸またはγ-アスコルビン酸がある。その他の特に適した化合物としては、キレート滴定に使用する酸性キレート化剤、例えばニトリロトリ酢酸、エチレンジニトリロテトラ酢酸、1, 2-シクロヘキシレンジニトリロテトラ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、および3, 6-ジオキサオクタメチレンジニトリロテトラ酢酸があるが、これらはタイトリプレックス<sup>®</sup>タイプとして市販されている(メルク社製、ドイツ連邦共和国)。金属イオン用の適当な抽出剤には、さらにリン酸、ホスホン酸、およびホスフィン酸の酸性エステルがある。

本発明に係わる方法の優れた実用性に関して、使用する酸性の、好ましくは錯体形成特性を有する化合物は、この様に、少なくとも一つの活性水素を持ち、他の活性水素原子または極性部分とともに原子価結合を形成できる有機化合物である。この種の化合物には、カルボキシル、ヒドロキシル、オキソ、アミノまたはエステル基の様な錯体形成置換基を分子内に含むカルボン酸、特にギ酸、

陽イオン交換樹脂もあまり著しくはないが、ある程度の精製効果を示す。その様な固体イオン交換樹脂を使用する場合には、その樹脂がノボラック樹脂の有機溶剤により膨潤または溶解しない様に、特に注意する必要がある。

精製工程に必要な、ノボラック樹脂の液体相を調製するには、これらの樹脂が可溶であれば、どのような溶剤でも使用できる。極性溶剤、例えばメチルイソブチルケトンの様な比較的高分子のケトン、エステルまたは他の基を含むグリコール誘導体、比較的高分子のアルコールおよび各種の溶剤の混合物が好ましい。溶液中の樹脂含有量は、25~50重量%、好ましくは約30重量%である。

抽出剤水溶液の抽出剤含有量は、20重量%未満で十分であり、好ましくは0.05~3重量%である。水に対する溶解性が限られている抽出剤は、水溶液中に100~1,000ppmの量で溶解する。

抽出は、一回混合、またはその都度新しい抽出

剤の溶液を繰り返し混合する(交流抽出)ことによって一段階で、あるいは多段階逆流抽出により行なうことができる。室温が好ましいが、樹脂に悪影響が無ければ、抽出工程を他の温度で実行することも可能である。

抽出および相分離の後、有機相に溶解している水の部分は、真空蒸留により難なく除去することができる。

その様に処理したノボラック樹脂溶液は、感光性樹脂組成物の調製に直接使用できる。

以下に示す、樹脂溶液のナトリウムおよび鉄含有量を変えた実施例により、本発明の方法をさらに詳細に説明する。

#### 実施例 1

使用する出発溶液は、30重量%のノボラック樹脂(以下の実施例では「樹脂」と呼ぶ)を、酢酸エチルグリコール、n-酢酸ブチルおよびキシレンから成る有機溶剤混合物(以下の実施例では「E B X溶剤」と呼ぶ)に溶解した樹脂溶液である。この有機溶剤を2.8ppmのナトリウムイオン

および1.3ppmの鉄イオンで汚染する。これらの金属イオンを分離するために、この有機樹脂溶液(O)に、室温で、抽出剤の蒸留水溶液(W)を、相体積比O:W=3:1で、一段位抽出混合する。抽出剤として各種の無機酸を使用した、抽出処理の結果を下記の第1表に示す。比較のために、この表には同じ条件下だが、蒸留水だけを使用した抽出も示す。

樹脂溶液中のナトリウム元素を測定するために、通常の蛍光原子吸光分析を行なう。この目的には、試料をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで希釈し、既知濃度の標準に対して直接測定する。

鉄分を測定するために、試料を同じ溶剤で希釈し、グラファイト炉原子吸光およびゼーマンバックグラウンド補正にかける。また、この場合、比較のために既知濃度の標準も同時に測定する。

第 1 表

水中の抽出剤	重量%	有機溶剤相			
		Na含有量 ppm	抽出度 %	Fe含有量 ppm	抽出度 %
硫酸	1.0	0.10	96.4	0.02	98.5
塩酸	1.0	0.09	96.8	0.02	98.5
リン酸	1.0	0.20	92.8	0.02	98.5
シアニ化水素酸	0.05	0.40	85.7	0.20	84.6
		2.3	17.9	1.0	23.0

#### 実施例 2

使用する出発溶液は、実施例1と同じ汚染度の同じ樹脂溶液である。抽出精製は、実施例1に記載するのと同じ条件下だが、水相中に有機性抽出剤を使用して行なう。その結果を第2表に示す。

第 2 表

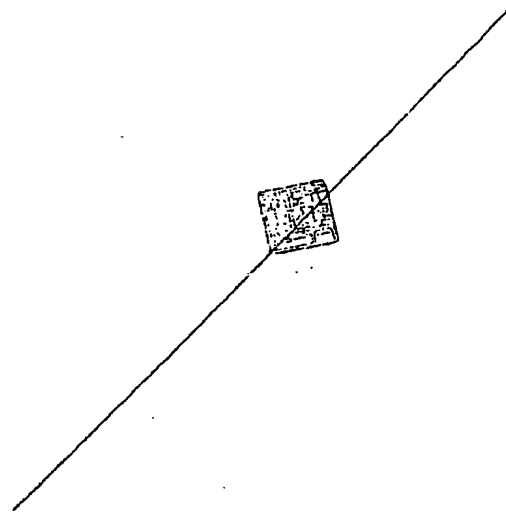
水中の抽出剤	重量%	有機溶剤相			
		Na含有量 ppm	抽出度 %	Fe含有量 ppm	抽出度 %
ギ酸	1.0	0.07	97.5	0.04	96.9
酢酸	1.0	0.13	95.4	0.09	93.1
グリコール酸	1.0	0.05	98.2	0.03	97.7
乳酸	1.0	0.11	96.1	0.03	97.7
シュウ酸	1.0	0.05	98.2	0.004	99.7
マロン酸	1.0	0.09	96.8	0.02	98.5
コハク酸	1.0	0.10	96.4	0.05	96.2
1-(+)-酒石酸	1.0	0.20	92.9	0.02	98.5
クエン酸	1.0	0.17	93.9	0.02	98.5
1-アスコルビン酸	1.0	0.23	91.8	0.02	98.5
サリチル酸	1.0	0.34	87.9	0.08	93.8
ピニルホスホン酸	1.0	0.11	96.1	0.005	99.6

第 3 表

水中の抽出剤	重量%	有機溶剤相			
		Na含有量 ppm	抽出度 %	Fe含有量 ppm	抽出度 %
ニトリトロリ酢酸	0.09	0.10	96.4	0.02	98.5
エチレンジニトリロ テトラ酢酸	0.12	0.16	94.3	0.12	90.8
1,2-シクロヘキシレ ンジニトリロテトラ 酢酸	0.023	0.13	95.4	0.04	96.9
3,6-ジオキサオクタ メチレンジニトリロ テトラ酢酸	0.033	0.14	95.0	0.07	94.6

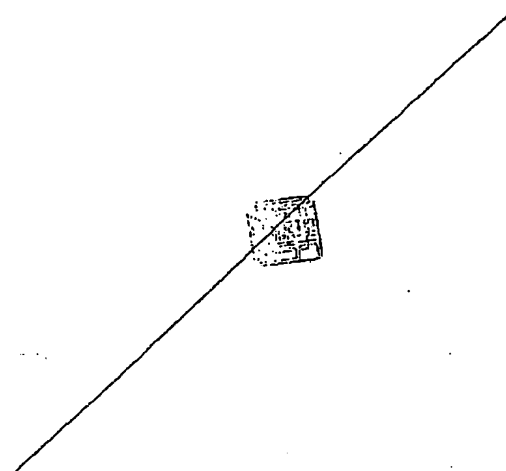
## 実施例 3

出発溶液として、実施例 1 および 2 の樹脂溶液 (O) を使用する。この場合の抽出剤は、有機性キレート化剤を含む水溶液 (W) である。抽出は交流方法により、二段階で、それぞれ相体積比 O : W = 2.4 : 1 で、室温で行なう。その結果を第 3 表に示す。



## 実施例 4

使用する出発溶液は、2.6 ppm の鉄および 4.2 ppm のナトリウムイオンを含む、30% 濃度のノボラック樹脂のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液である。抽出は、シュウ酸またはアセチルアセトンまたはジメチルグリオキシムを含む水溶液で行なう。その結果を第 4 表に示す。



第 4 表

水中の抽出剤		重量%	有機溶剤相			
			Na含有量 ppm	抽出度 %	Fe含有量 ppm	抽出度 %
シュウ酸	1		0.12	97.1	0.012	99.5
アセチルアセトン	1		0.16	96.2	2.1	19.2
ジメチルグリオキシム	0.04		0.5	88.1	0.3	88.5

第 5 表

水中の抽出剤	重量%	有機溶剤相			
		Na含有量 ppm	抽出度 %	Fe含有量 ppm	抽出度 %
シュウ酸	1	0.08	98.4	0.02	99.5
シュウ酸	15	0.05	99.0	0.01	99.7

## 実施例 5

出発溶液 (O) は、5.1 ppm のナトリウムおよび 3.7 ppm の鉄イオンを含む、30% 濃度のノボラック樹脂のメチルイソブチルケトン溶液である。抽出剤は、1 重量% または 15 重量% のシュウ酸を含む水溶液 (W) である。抽出は、一段階で、室温で、相体積比 O : W = 3 : 1 で行なう。その結果を第 5 表に示す。

## 実施例 6

固体イオン交換体の精製作用を、下記の 30 重量% 濃度のノボラック樹脂溶液で測定する。

溶液 A 2.8 ppm のナトリウムイオンおよび 1.3 ppm の鉄イオンを含む E B X 溶液。

溶液 B 4.1 ppm のナトリウムイオンおよび 3.1 ppm の鉄イオンを含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液。

イオン交換体を室温で攪拌しながら樹脂溶液に加え、攪拌により平衡状態を保つ。その結果を第 6 表に示す。

第 6 表

出 発 物 質	Na 含有量 ppm	有機ラフィネート	
		減 %	少 %
樹脂溶液 ml	g		
120A	3	82.1	1.3
120A	2	71.4	1.3
120A	3	78.6	0.9
120A	3	71.4	0.8
120A	3	75.0	0.8
120B	3	83.0	3.0
120B	3	78.0	1.7
			0
			0
			30.8
			38.5
			38.5
			3.2
			45.2

特開平3-56523(7)

アンバーリスト® レーム+ハース社製、米国  
ナフィオン® デュポン社製、米国  
レヴァティット® バイエル社製、西独

出願人代理人 佐 藤 一 雄